Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Сборник методических указаний МУК 4.1.1922—4.1.1934—04

Выпуск 47

Издание официальное

Москва • 2005

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации

Г. Г. Онищенко

18 августа 2004 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Спектрофотометрическое измерение массовых концентраций N-аллил-N-(2,4,6-триметилфениламинокарбонилметил) морфолиния бромида (Кватернидин) в воздухе рабочей зоны

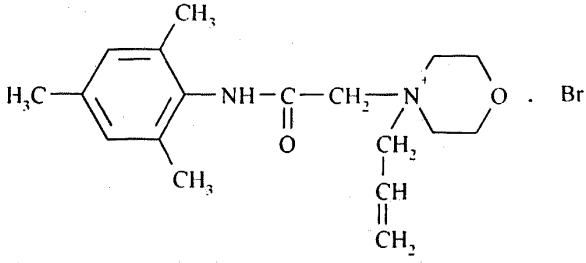
Методические указания МУК 4.1.1922—04

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный спектрофотометрический анализ воздуха рабочей зоны на содержание кватернидина в диапазоне массовых концентраций 0,1—1,5 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула $C_{18}H_{27}BrN_2O_2$.
2.3. Молекулярная масса 383,34.
2.4. Регистрационный номер CAS 55-63-0.

2.5. *Физико-химические свойства.* Кватернидин – белый или белый со слегка желтоватым оттенком кристаллический порошок со специфическим запахом. Температура плавления 172—176 °С (с разложением). Легко растворим в 95 %-ном этиловом спирте, растворим в воде, практически не растворим в эфире и хлороформе.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

2.6. *Токсикологическая характеристика.* Кватернидин – оказывает раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки, обладает способностью проникать через неповрежденные кожные покровы, проявляет кумулятивную активность.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) кватернидина в воздухе рабочей зоны 0,2 мг/м^3; «+».

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений массовых концентраций кватернидина с погрешностью, не превышающей ± 20 %, при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерения массовых концентраций кватернидина выполняют методом спектрофотометрии.

Метод определения основан на реакции кватернидина с п-нитрофенилдиазонием и образованием окрашенного в желто-оранжевый цвет продукта реакции.

Измерение проводят при длине волны 490 нм.

Отбор проб проводят с концентрированием на фильтр.

Нижний предел измерения содержания кватернидина в анализируемом объеме пробы – 20 мкг.

Нижний предел измерения массовой концентрации кватернидина в воздухе – 0,1 мг/м^3 (при отборе 280 дм^3 воздуха).

Метод специфичен в условиях производства субстанции кватернидина.

Определению не мешают изопропиловый спирт, осветляющий уголь, аллил бромистый.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы и растворы.

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

5.1.1. Фотоэлектроколориметр концентрационный КФК-2-УХЛ 4.2	
5.1.2. Весы лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 24104—88Е
5.1.3. Аспирационное устройство, модель 822	ГОСТ 2.6.01—86
5.1.4. Фильтродержатель	ТУ 95.72.05—77
5.1.5. Фильтры АФА-ВП-10	ТУ 95-743—80
5.1.6. Колбы мерные, вместимостью 100, 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74Е
5.1.7. Пипетки, вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
5.1.8. Колбы конические термостойкие, вместимостью 100, 250 $см^3$	ГОСТ 1770—74Е
5.1.9. Колба коническая, вместимостью 200 $см^3$	ГОСТ 1770—74Е
5,1.10. Кружка фарфоровая, вместимостью 500 $см^3$	ГОСТ 9147—80
5.1.11. Пробирки мерные с пришлифованными пробками, вместимостью 10 $см^3$	ГОСТ 25336—82Е
5.1.12. Бюксы химические с пришлифованными крышками, вместимостью 25 $см^3$	ГОСТ 25336—82Е
5.1.13. Цилиндры мерные, вместимостью 25, 50, 100, 250, 500 $см^3$	ГОСТ 1770—74Е
5.1.14. Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента», диаметр 5,5 см	ТУ 6-09-1678—77
5.1.15. Воронки химические, диаметр 30 мм	ГОСТ 25336—82Е
5.1.16. Палочки стеклянные	ГОСТ 25336—82Е
5.1.17. Кюветы с толщиной оптического слоя 10 мм	
5.1.18. Баня водяная	ТУ 64-1-425—72
5.1.19. Секундомер	ГОСТ 5072—79
5.1.20. Термометр лабораторный стеклянный, от 0 до 100 °С	ГОСТ 16590—71
5.1.21. Чашки фарфоровые	ГОСТ 9147—80
5.1.22. Дистиллятор	ТУ 61-1-721—79

5.2. Реактивы, растворы

5.2.1. Кватернидин, с содержанием основного вещества не менее 99,0 % в пересчете на сухое вещество	ВФС 42-3036—98
5.2.2. Спирт этиловый, 95 %-ный, ректификат	ГОСТ 5963—67
5.2.3. Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
5.2.4. Натрий гидроксид, хч, 20 %-ный водный раствор	ГОСТ 4328—77
5.2.5. Натрий азотисто-кислый, хч, 0,5 %-ный водный раствор	ГОСТ 4197—74

5.2.6. п-Нитроанилин, 0,1 %-ный раствор в 1,0 н водном растворе соляной кислоты ТУ 6-09-258—70
5.2.7. Натрий тетраборнокислый 10-водный (бура) ГОСТ 4199—76
5.2.8. Калий фосфорно-кислый однозамещенный, чда, ГОСТ 4198—75
5.2.9. Кислота соляная, хч, плотность 1,19 г/см^3, 1,0 н водный раствор ГОСТ 3118—77

Допускается применение иных средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов с техническими и метрологическими характеристиками и квалификацией не хуже приведенных в данном разделе.

6. Требования безопасности

6.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88.

6.2. При проведении анализов горючих и вредных веществ должны соблюдаться меры противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91.

6.3. При выполнении измерений с использованием фотоэлектроколориметра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцию по эксплуатации прибора.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим или средним специальным образованием, прошедших обучение и имеющих навыки работы на фотоэлектроколориметре.

8. Условия измерений

8.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 84—106 кПа и относительной влажности воздуха не более 80 %.

8.2. Выполнение измерений на фотоэлектроколориметре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовку фотоэлектроколориметра, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

9.1. Приготовление растворов

9.1.1. Основной стандартный раствор кватернидина с концентрацией 500 мкг/см^3 готовят растворением 0,0500 г вещества в спирте этило-

вом 95 %-ном в мерной колбе, вместимостью 100 см^3. Раствор устойчив в течение двух недель при хранении в холодильнике.

9.1.2. Стандартный раствор кватернидина № 1 с концентрацией 100 мкг/см^3 готовят разбавлением 20 см^3 основного стандартного раствора спиртом этиловым 95 %-ном в мерной колбе, вместимостью 100 см^3. Раствор устойчив в течение недели при хранении в холодильнике.

9.1.3. Стандартный раствор кватернидина № 2 с концентрацией 10 мкг/см^3 готовят разбавлением 10 см^3 стандартного раствора № 1 спиртом этиловым 95 %-ном в мерной колбе, вместимостью 100 см^3. Раствор используют свежеприготовленным.

9.1.4. Приготовление 20 %-ного водного раствора натрия гидроксида: 20 г натрия гидроксида вносят в фарфоровую кружку, вместимостью 500 см^3, добавляют 80 см^3 дистиллированной воды при перемешивании стеклянной палочкой, раствор используют для анализа после охлаждения. Раствор устойчив в течение двух недель.

9.1.5. Приготовление 0,5 %-ного водного раствора натрия азотистокислого: 0,5 г натрия азотисто-кислого растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе, вместимостью 100 см^3. Раствор устойчив в течение двух недель при хранении в холодильнике.

9.1.6. Приготовление 1,0 н водного раствора соляной кислоты: в мерную колбу, вместимостью 1 000 см^3, наливают 500 см^3 дистиллированной воды и осторожно, при перемешивании, добавляют 82,2 см^3 концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см^3), раствор перемешивают и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор устойчив в течение месяца.

9.1.7. Приготовление 0,1 %-ного раствора п-нитроанилина в 1,0 н водном растворе соляной кислоты: 0,1 г п-нитроанилина растворяют в 1,0 н водном растворе соляной кислоте в мерной колбе, вместимостью 100 см^3. Раствор устойчив в течение двух недель при хранении в холодильнике.

9.1.8. Приготовление буферного раствора: в коническую колбу, вместимостью 200 см^3, помещают 4,08 г калия фосфата однозамещенного и 1,6 г буры, растворяют в 80 см^3 дистиллированной воды и добавляют 6,35 см^3 20 %-ного водного раствора натрия гидроксида, перемешивают и доводят объем дистиллированной водой до 100 см^3.

9.1.9. Приготовление раствора п-нитрофенилдиазония: непосредственно перед определением в мерную пробирку, вместимостью 10 см^3, помещают 10 см^3 0,1 %-ного раствора п-нитроанилина в 1,0 н водном растворе соляной кислоты, охлажденного льдом 20 мин, и прибавляют 1,0 см^3 охлажденного 0,5 %-ного раствора натрия азотистокислого и перемешивают. Через 2 мин после обесцвечивания раствор готов к употреблению. Раствор хранится на льду.

9.2. Подготовка прибора

Подготовку фотоэлектроколориметра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности раствора от массы кватернидина, устанавливают по 6 сериям растворов из 5 параллельных определений для каждой серии. Каждую серию, состоящую из 6 растворов, готовят в выпарительных фарфоровых чашках. Для этого в каждую чашку вносят рабочие растворы для градуировки согласно табл. 1.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении кватернидина

Номер стандарта	Стандартный раствор кватернидина № 1, $см^3$	Стандартный раствор кватернидина № 2, $см^3$	Спирт этиловый 95 %, $см^3$	Содержание кватернидина в анализируемом объеме, мкг
1	0,0	0,0	5,0	0,0
2	0,0	2,0	3,0	20,0
3	0,0	3,0	2,0	30,0
4	0,5	0,0	4,5	50,0
5	1,0	0,0	4,0	100,0
6	2,0	0,0	3,0	200,0
7	3,0	0,0	2,0	300,0

Градуировочные растворы используют свежеприготовленными.

Подготовленные градуировочные растворы перемешивают и выпаривают досуха на водяной бане при температуре воды 90—95 °С в течение 50—60 мин до полного удаления этилового спирта. После охлаждения добавляют по 0,5 $см^3$ дистиллированной воды и перемешивают стеклянной палочкой. Затем добавляют по 3,5 $см^3$ буферного раствора, тщательно перемешивают и оставляют на 15 мин. Затем чашки ставят на (охлажденную мелкораздробленным льдом с солью) металлическую решетку, расположенную в водяной бане на 10 мин, приливают по 0,5 $см^3$ охлажденного раствора п-нитрофенилдиазония, перемешивают и оставляют на 30 мин при охлаждении, добавляют по 1 $см^3$ 20 %-ного водного раствора натрия гидроксида, перемешивают и через 60 мин измеряют оптические плотности растворов в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны 490 нм по отношению к раствору сравнения, не содержащему определяемого вещества. Шкала устойчива в течение 30 мин.

Строят градуировочный график: на ось ординат наносят значения оптических плотностей градуировочных растворов, на ось абсцисс – соответствующие им содержания кватернидина в мкг.

Проверка градуировочного графика проводится 1 раз в квартал или в случае использования новой партии реактивов, оборудования, после ремонта прибора.

9.4. Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 20 дм^3/мин аспирируют через фильтр АФА-ВП-10, помещенный в фильтродержатель. Для измерения 1/2 ОБУВ следует отобрать 280,0 дм^3 воздуха. Пробы хранят в сухом, защищенном от света месте в течение недели.

10. Выполнение измерения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический бюкс с пришлифованной крышкой, вместимостью 25 см^3, приливают 7 см^3 спирта этилового 95 %-ного и оставляют на 15 мин, периодически помешивая стеклянной палочкой для лучшего растворения вещества. Затем фильтр тщательно отжимают стеклянной палочкой и удаляют. Экстракт фильтруют на химической воронке через бумажный фильтр «белая лента» в мерную пробирку, вместимостью 10 см^3 и доводят этиловым спиртом до 7 см^3. Степень десорбции вещества с фильтра 97 %.

Переносят 5 см^3 анализируемой пробы в выпарительные фарфоровые чашки и обрабатывают аналогично градуировочным растворам. Оптическую плотность получаемых анализируемых растворов измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны 490 нм по отношению к раствору сравнения, который готовят одновременно и аналогично пробам, используя чистый фильтр.

Количественное определение содержания кватернидина проводят по предварительно построенному градуировочному графику.

Примечание: фильтрование растворов анализируемых проб проводится для удаления нерастворимых в спирте этиловом сопутствующих веществ.

11. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию кватернидина (C, мг/м^3) в воздухе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot в}{б \cdot V}, \text{ где}$$

a – содержание кватернидина в анализируемом объеме раствора, найденное по градуировочному графику, мкг;

$в$ – общий объем раствора пробы, см^3;

$б$ – анализируемый объем пробы, см^3;

V – объем воздуха, отобранного для анализа (дм^3) и приведенного к стандартным условиям (прилож. 1).

12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа представляют в виде:

$$C \pm \Delta \text{ мг/м}^3,\ P = 0{,}95$$

Значение $\Delta = 0{,}0087 + 0{,}20\ C$, мг/м^3, где

Δ – характеристика погрешности.

13. Контроль погрешности методики КХА

Таблица 2

Значения характеристики погрешности, норматива оперативного контроля погрешности и норматива оперативного контроля воспроизводимости

Диапазон определяемых массовых концентраций кватернидина, мг/м^3	Наименование метрологической характеристики		
	характеристика погрешности, Δ, мг/м^3, $P = 0{,}95$	норматив оперативного контроля погрешности, K, мг/м^3, ($P = 0{,}90$, $m = 3$)	норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, мг/м^3, ($P = 0{,}95$, $m = 2$)
0,1—1,5	$0{,}0087 + 0{,}20\ C$	$0{,}012 + 0{,}24\ C$	$0{,}034 + 0{,}30\ C$

Метрологические характеристики приведены в виде зависимости от значения массовой концентрации анализируемого компонента в пробе – C.

13.1. Оперативный контроль погрешности

Оперативный контроль погрешности выполняют в одной серии с КХА рабочих проб.

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. После отбора пробы экстракт с фильтра делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы – C_1. Вторую часть разбавляют соответствующим растворителем в два раза и снова делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза – C_2. Во вторую часть делают добавку анализируемого компонента (X) до концентрации исходной рабочей пробы (C_1) (общая концентрация не должна превышать верхнюю границу диапазона измерения) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза, с добавкой – C_3. Результаты анализа исходной рабочей пробы – C_1, рабочей пробы, разбавленной в два раза – C_2, и рабочей пробы, разбав-

ленной в два раза с добавкой – C_3, получают по возможности в одинаковых условиях, т. е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$|C_3 - C_2 - X| + |2C_2 - C_1| \leq K, \text{ где}$$

C_1 – результат анализа рабочей пробы;

C_2 – результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза;

C_3 – результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза, с добавкой анализируемого компонента;

X – величина добавки анализируемого компонента;

K – норматив оперативного контроля погрешности.

$$K = 0{,}012 + 0{,}24\ C\ (\text{мг/м}^3)$$

13.2. Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. После отбора пробы экстракт с фильтра делят на две равные части и анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, т. е. получают два результата анализа в разных лабораториях или в одной, используя при этом разные наборы мерной посуды, разные партии реактивов. Два результата анализа не должны отличаться друг от друга на величину допускаемых расхождений между результатами анализа:

$$|C_1 - C_2| \leq D, \text{ где}$$

C_1 – результат анализа рабочей пробы;

C_2 – результат анализа этой же пробы, полученный в другой лаборатории или в этой же, но другим аналитиком с использованием другого набора мерной посуды и других партий реактивов;

D – допустимые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы.

$$D = 0{,}034 + 0{,}30\ C\ (\text{мг/м}^3)$$

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива D, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля и устраняют их.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из 6 проб требуется 5 ч.

Методические указания разработаны: ГУП «ВНЦ БАВ» (В. П. Жестков, А. П. Крымов, В. Ф. Алещенко, Л. И. Крымова).

Приложение 1

Приведение объема воздуха к стандартным условиям

Приведение объема воздуха к стандартным условиям (температура 20 °С и давление 101,33 кПа) проводят по формуле:

$$V_{20} = \frac{V_t\,(273+20)\cdot P}{(273+t)\cdot 101{,}33}, \text{ где}$$

V_t – объем воздуха, отобранного для анализа, дм^3;

P – барометрическое давление, кПа (101,33 кПа = 760 мм рт. ст.);

t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

Для удобства расчета V_{20} следует пользоваться таблицей коэффициентов (прилож. 2). Для приведения воздуха к стандартным условиям надо умножить V_t на соответствующий коэффициент.

Приложение 2

Коэффициенты для приведения объема воздуха к стандартным условиям

	Давление *P*, кПа/мм рт. ст.									
t °C	97,33/730	97,86/734	98,4/738	98,93/742	99,46/746	100/750	100,53/754	101,06/758	101,33/760	101,86/764
–30	1,1582	1,1646	1,1709	1,1772	1,1836	1,1899	1,1963	1,2026	1,2058	1,2122
–26	1,1393	1,1456	1,1519	1,1581	1,1644	1,1705	1,1768	1,1831	1,1862	1,1925
–22	1,1212	1,1274	1,1336	1,1396	1,1458	1,1519	1,1581	1,1643	1,1673	1,1735
–18	1,1036	1,1097	1,1158	1,1218	1,1278	1,1338	1,1399	1,1460	1,1490	1,1551
–14	1,0866	1,0926	1,0986	1,1045	1,1105	1,1164	1,1224	1,1284	1,1313	1,1373
–10	1,0701	1,0760	1,0819	1,0877	1,0986	1,0994	1,1053	1,1112	1,1141	1,1200
–6	1,0540	1,0599	1,0657	1,0714	1,0772	1,0829	1,0887	1,0945	1,0974	1,1032
–2	1,0385	1,0442	1,0499	1,0556	1,0613	1,0669	1,0726	1,0784	1,0812	1,0869
0	1,0309	1,0366	1,0423	1,0477	1,0535	1,0591	1,0648	1,0705	1,0733	1,0789
+2	1,0234	1,0291	1,0347	1,0402	1,0459	1,0514	1,0571	1,0627	1,0655	1,0712
+6	1,0087	1,0143	1,0198	1,0253	1,0309	1,0363	1,0419	1,0475	1,0502	1,0557
+10	0,9944	0,9999	0,0054	1,0108	1,0162	1,0216	1,0272	1,0326	1,0353	1,0407
+14	0,9806	0,9860	0,9914	0,9967	1,0027	1,0074	1,0128	1,0183	1,0209	1,0263
+18	0,9671	0,9725	0,9778	0,9830	0,9884	0,9936	0,9989	1,0043	1,0069	1,0122
+20	0,9605	0,9658	0,9711	0,9783	0,9816	0,9868	0,9921	0,9974	1,0000	1,0053
+22	0,9539	0,9592	0,9645	0,9696	0,9749	0,9800	0,9853	0,9906	0,9932	0,9985
+24	0,9475	0,9527	0,9579	0,9631	0,9683	0,9735	0,9787	0,9839	0,9865	0,9917
+26	0,9412	0,9464	0,9516	0,9566	0,9618	0,9669	0,9721	0,9773	0,9799	0,9851
+28	0,9349	0,9401	0,9453	0,9503	0,9555	0,9605	0,9657	0,9708	0,9734	0,9785
+30	0,9288	0,9339	0,9391	0,9440	0,9432	0,9542	0,9594	0,9645	0,9670	0,9723
+34	0,9167	0,9218	0,9268	0,9318	0,9368	0,9418	0,9468	0,9519	0,9544	0,9595
+38	0,9049	0,9099	0,9149	0,9199	0,9248	0,9297	0,9347	0,9397	0,9421	0,9471